

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-060630

(43)Date of publication of application : 07.03.1989

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C08G 73/10

C08L 79/08

G03C 1/72

(21)Application number : 63-182783

(71)Applicant : HOECHST CELANESE CORP

(22)Date of filing : 21.07.1988

(72)Inventor : MUELLER WERNER H
KHANNA DINESH N

(30)Priority

Priority number : 87 76098 Priority date : 21.07.1987 Priority country : US

(54) HYDROXY-POLYIMIDE AND HIGH TEMPERATURE POSITIVE PHOTORESIST OBTAINED THEREFROM

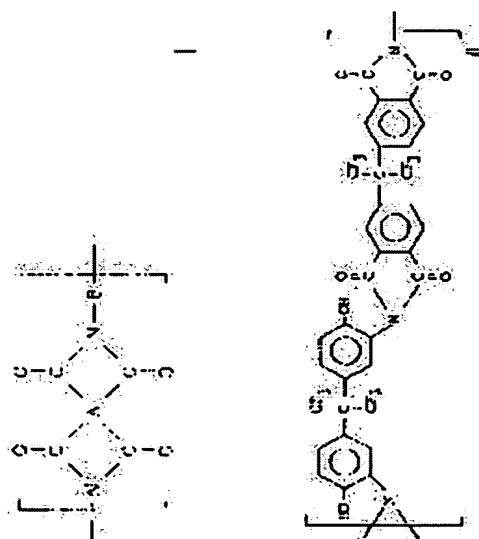
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: An OH substituted polyimide having a repeating unit shown by formula I (wherein, A is a tetra-valent group containing one or more of 6C aromatic rings; the four CO groups are each directly bound to the separate C of the aromatic ring of group A and the two each of them make a pair to be bound to the adjacent C atoms on the aromatic ring of the component A; B is a bivalent group containing one or more 6C aromatic rings and one or more OH groups).

USE: A compound useful for the production of a high temperature positive photoresist which is developable by an aqueous basic solution and superior in its thermal stability, sensitization rate, solubility and adhesivity.

PREPARATION: Hexafluoro-2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane, 5,5-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl) ethylidene]bis-1,3-isobenzofuranedione and a dicarboxylic-anhydride such as benzophenone-tetracarboxylic-dianhydride are solution-polymerized.

EXAMPLE: An OH substituted polyimide having a repeating unit of formula II.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-60630

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月7日

C 08 G 73/10

1 0 1

8016-4J

C 08 L 79/08

N T F

8016-4J

G 03 C 1/72

L R B

7267-2H

3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 32 (全19頁)

⑮ 発明の名称 ヒドロキシポリイミドとそれから得られた高温ポジ型フォトレジスト

⑯ 特 願 昭63-182783

⑰ 出 願 昭63(1988)7月21日

優先権主張 ⑱ 1987年7月21日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 076,098

⑳ 発 明 者 ヴエルナー・エイチ・ ミュラー アメリカ合衆国ロードアイランド州、イースト・グリニツジ、コーヴサイド・コート22

㉑ 発 明 者 デイネツシュ・エヌ・カンナ アメリカ合衆国ロードアイランド州、ウエスト・ワーウィック、マスケット・アベニュー39

㉒ 出 願 人 ヘキスト・セラニー アメリカ合衆国ニュージャージー州、サマヴィル、ルートズ・コーポレーション 202-206ノース (番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

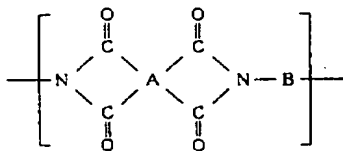
明 細 書

1. 発明の名称

ヒドロキシポリイミドとそれから得られた高温ポジ型フォトレジスト

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示される反復単位を有するヒドロキシ置換ポリイミド。



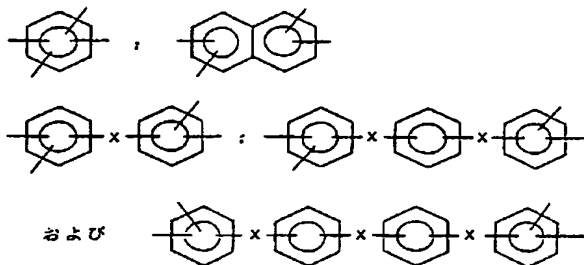
式中、Aは炭素原子6個からなる芳香環を少なくとも1個含有する4価基を意味し、4個のカルボニル基はそれぞれA基の芳香環の別個の炭素原子に直接結合し、かつ2個づつ対をなし、それぞれの対をなすカルボニル基はA基の芳香環の隣接炭素原子に結合し；Bは炭素原子6個からなる芳香環を少なくとも1個含有し、少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含有する2価基を意味する。

(2) A基が炭素原子6個からなる芳香環を2個以上含有する4価基である、請求項1記載のヒドロキシ置換ポリイミド。

(3) B基が炭素原子6個からなる芳香環を2個以上含有する2価基である、請求項1記載のヒドロキシ置換ポリイミド。

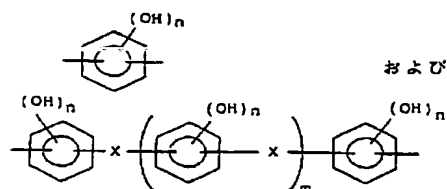
(4) A基が炭素原子6個からなる芳香環を2個以上含有する4価基であり、B基が炭素原子6個からなる芳香環を2個以上含有する2価基である、請求項1記載のヒドロキシ置換ポリイミド。

(5) 4価芳香族基Aが、下記構造



を有する置換および非置換ベンゼン核、ナフタレン核、ポリフェニル核およびこれらの混合物から

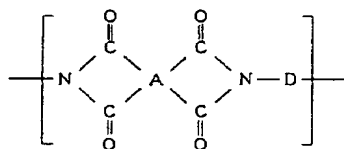
選ばれ、B 基が下記構造



を有するものから選ばれたヒドロキシ置換 2 価基である、請求項 1 記載のポリイミド（上記式中、各 X は、それぞれ別個に炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数 2～6 のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数 2～6 のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれた 2 価結合基を意味し、m は 0～4 の整数であり、各 n はそれぞれ別個に 0～3 から選ばれた整数であり、ただし 2 価基 B は少なくとも 1 個のヒドロキシ置換基を含有する）。

(6) A 基が下記構造のものより選ばれる、請求項 5 記載のポリイミド。

般式：

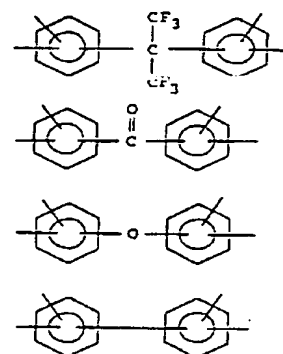


で示される反復単位約 80 モル％以下とからなるコポリイミド。

上記式中、A は炭素原子 6 個からなる芳香環を少なくとも 1 個含有する 4 価基を意味し、4 個のカルボニル基はそれぞれ A 基の芳香環の別個の炭素原子に直接結合し、かつ 2 個づつ対をなし、それぞれの対をなすカルボニル基は A 基の芳香環の隣接炭素原子に結合し；B は炭素原子 6 個からなる芳香環を少なくとも 1 個含有し、少なくとも 1 個のヒドロキシ置換基を含有する 2 価基を意味し；D はベンゼン環の不飽和結合を有する炭素 6 員環を少なくとも 1 個含有し、この炭素 6 員環に結合したヒドロキシ置換基を含有しない、芳香族 2 価基を意味する。

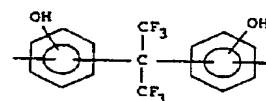
(9) D 基が、B 基と D 基のモル数の合計の約 50 モ

特開昭 64-60630 (2)

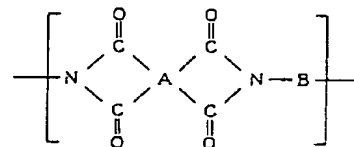


および

(7) B 基が下記構造のものである、請求項 6 記載のポリイミド。



(8) 下記一般式：

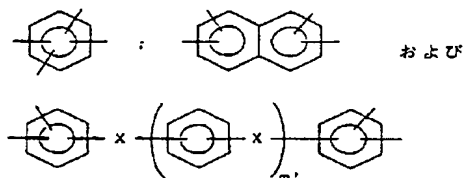


で示される反復単位約 20 モル％以上と、下記一

ル％以下の量で存在する、請求項 8 記載のコポリイミド。

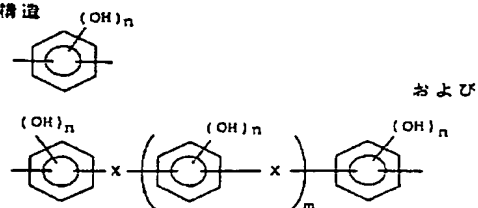
(10) D 基が、B 基と D 基のモル数の合計の約 30 モル％以下の量で存在する、請求項 8 記載のコポリイミド。

(11) 4 価基 A が、下記構造



および

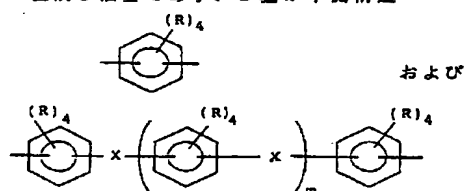
(式中、m' は 0～2 の整数) を有する置換および非置換ベンゼン核、ナフタレン価、ポリフェニル核およびこれらの混合物から選ばれ、B 基が下記構造



および

特開昭64-60630 (3)

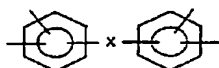
(式中、各 X は、それぞれ別個に炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数 2～6 のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数 2～6 のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれた 2 価結合基を意味し、m は 0～4 の整数であり、各 n はそれぞれ別個に 0～3 から選ばれた整数であり、ただし 2 価基 B は少なくとも 1 個のヒドロキシ置換基を含有する) を有するもの、およびこれらの混合物から選ばれたヒドロキシ置換 2 価基であり、D 基が下記構造



(式中、m は 0～4 の整数であり、各 R はそれぞれ別個に炭素数 1～6 の低級アルキル基、炭素数 1～6 の低級アルコキシ基、炭素数 10 以下のカル

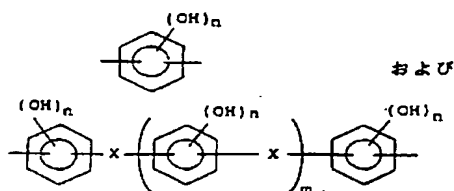
求項 12 記載のコポリイミド。

(15) 4 価基 A が、下記構造



(式中、X は、炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数 2～6 のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数 2～6 のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれる) を有するものおよびその混合物から選ばれる、請求項 13 記載のコポリイミド。

(16) B 基が、下記構造



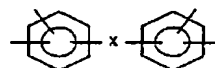
(式中、各 X は、それぞれ別個に炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレ

ン酸誘導アシル基、ハロゲンおよび水素から選ばれ、X は前記と同じ意味である) を有するもの、およびこれらの混合物から選ばれた 2 価基である、請求項 8 記載のコポリイミド。

(12) D 基が、B 基と D 基のモル数の合計の約 50 モル%以下の量で存在する、請求項 11 記載のコポリイミド。

(13) D 基が、B 基と D 基のモル数の合計の約 30 モル%以下の量で存在する、請求項 11 記載のコポリイミド。

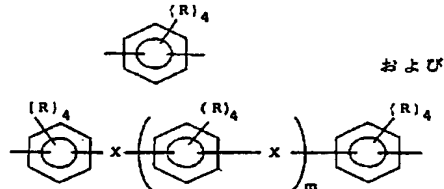
(14) 4 価基 A が、下記構造



(式中、X は、炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数 2～6 のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数 2～6 のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれる) を有するものおよびその混合物から選ばれる、請

求項 12 記載のコポリイミド。

(17) D 基が、下記構造

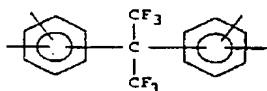


(式中、各 X は、それぞれ別個に炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数 2～6 のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数 2～6 のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロ

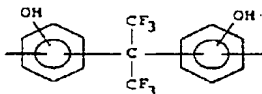
特開昭64-60630 (4)

ロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれた2価結合基を意味し、mは0～4の整数であり、各Rはそれぞれ別個に炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基、炭素数10以下のカルボン酸誘導アシル基、ハロゲンおよび水素から選ばれる)を有するもの、およびこれらの混合物から選ばれる、請求項13記載のコポリイミド。

(18) A基が下記構造式で示されるものからなる、請求項16記載のコポリイミド。



(19) B基が下記構造式で示されるものからなる、請求項16記載のコポリイミド。



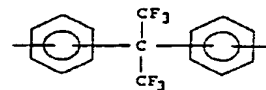
(20) D基が下記構造式で示されるものからなる、請求項16記載のコポリイミド。

2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、2,4-ジアミノフェノール、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)エタン、1,3-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、およびこれらの混合物から選ばれたものである、請求項22記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(24) 前記ヒドロキシ置換芳香族ジアミンがヘキサフルオロ-2,2-ビス(ヒドロキシアミノフェニル)プロパンである、請求項23記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(25) 支持基体の表面に請求項21記載のポジ型フォトレジスト組成物を塗布してなる感光体。

(26) 支持基体の表面に請求項22記載のポジ型フォトレジスト組成物を塗布してなる感光体。



(21) 感光剤、および少なくとも1種の芳香族二無水物と少なくとも1種のヒドロキシ置換芳香族ジアミンとのポリイミド型縮合生成物、を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

(22) 前記芳香族二無水物がヘキサフルオロ-2,2-ビス(ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、5,5'-オキシ-ビス-1,3-イソベンゾフランジオン、3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニル四カルボン酸二無水物、およびこれらの混合物から選ばれたものである、請求項21記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(23) 前記ヒドロキシ置換芳香族ジアミンが3,3'-ジヒドロキシベンジジン、3,4'-ジアミノ-3',4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルオキシド、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、

(27) 支持基体の表面に請求項23記載のポジ型フォトレジスト組成物を塗布してなる感光体。

(28) 支持基体の表面に請求項24記載のポジ型フォトレジスト組成物を塗布してなる感光体。

(29) 前記基体が金属基体である、請求項25記載の感光体。

(30) 前記基体が半導体ウェハである、請求項25記載の感光体。

(31) 請求項21記載の感光性組成物を活性線により画像形成露光し、露光した感光性組成物を水性アルカリ性現像剤により現像して、露光部の組成物を除去することを包含する、熱安定性のあるポジ型フォトレジストレリーフパターン形成方法。

(32) 芳香族二無水物とヒドロキシ置換芳香族ジアミンとのポリイミド型縮合生成物のフィルムからなる保護被覆。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なヒドロキシポリイミドの合成および水性塩基溶液で現像可能な高温用のポジ型

特開昭64-60630 (5)

フォトリソグラフィーの製造への利用に関する。

〔従来の技術〕

ポジ型レジスト組成物およびその用途は周知である。一般に、この種のレジスト組成物は、アルカリ可溶性のフェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂と、感光性(photosensitive)もしくは放射線感受性(radiation sensitive)(本発明では、以下、感光性という)の α -キノンジアジドもしくはナフトキノンジアジドとから製造される。このようなポジ型レジストの例は、米国特許第 3,666,473号、同第 4,115,128号および同第 4,173,470号に記載されている。

従来のポジ型ノボラック樹脂レジストは、温度寸法安定性が低く、最近の高温処理プロセスおよび用途に十分に適合しているとは言えない。耐熱性のネガ型レジストは当該技術分野で公知であり、米国特許第 3,957,512号、同第 4,045,223号、同第 4,088,489号、米国再発行特許第30,186号および西独特許公開公報第 3,411,659号に開示されている。耐熱性のポジ型レジストも知られており、

質的にそのまま残る。その結果、基体上にはポジ型のレリーフパターンができあがる。

大部分の用途において、露光および現像のすんだ基体は、基体エッチング剤溶液により処理されることになる。レジスト被膜で被覆された部分の基体はこの被膜によりエッチング剤から防護されるので、エッチング剤は基体の被覆されていない部分しか腐食することができない。ポジ型レジストの場合には、この非被覆部分は活性線に露光した部分に相当する。これにより、現像の前に被覆基体上に選択的露光パターンを形成するために使用したマスク、ステンシル、テンプレートなどのパターンに対応する腐食パターンを基体上に形成することができる。

上記方法により基体上に形成されたレジストのレリーフパターンは、例えば、精密集積電子部品の製造あるいは印刷版の製造に使用されるような露光マスクもしくはパターンを始めとするさまざまな用途に有用である。

工業的な実施において重要なレジスト組成物の

米国特許第 4,093,461号、同第 4,339,521号および同第 4,395,482号に開示されている。ネガ型レジストに対するポジ型レジストの利点も知られており、そのような利点としては、ポジ型レジストの方が解像度および酸素の存在下での露光時間安定性が高いことが挙げられる。

ポジ型レジストを工業的に利用する場合、重合体成分と感光剤(radiation sensitizer)とを有機溶剤もしくは2種以上の有機溶剤の混合物に溶解し、所定の用途に適した基体に塗布して薄膜フィルムもしくは被膜を形成する。

このレジスト組成物の重合体成分がアルカリ水溶液に可溶であるが、感光剤がこの重合体に対して溶解速度抑制剤として作用することが望ましい。塗布された基体の選択された部分を活性線に露出して露光すると、感光剤が光により誘起された構造変換を受け、被膜の露光部は非露光部に比べて可溶性が大きくなる。この溶解度の差により、基体を現像液に浸漬した場合に露光部のレジスト被膜の溶解が起こり、非露光部のレジスト被膜は実

特性としては、塗布用の溶剤中でのレジストの溶解度、レジストの感光速度(photospeed)、現像コントラスト、環境面で許容される現像液への溶解度、レジストの解像度、レジストの密着性、高温での寸法安定性および耐摩耗性などが挙げられる。

感光速度は、例えば、反復処理により複数のパターンを生成させる場合のように露光を何回も行う必要がある用途、あるいはプロジェクション露光法のように一連のレンズおよび単色光フィルターを通過させて強度を低減させた光を使用する用途においては、特にレジストにとって重要である。すなわち、基体上にマスクもしくは一連の回路パターンを形成するために、露光を何回も繰り返さなければならない処理法に使用するレジスト組成物にとっては、高速かつ制御された感光速度が特に重要である。微細回路において高解像度のレリーフパターンを形成するためには、感光速度の制御が極めて重要であり、例えば、感光速度が高すぎると、処理条件の幅が狭くなることがある。

レジストの解像度は、露光の際に利用したマス

特開昭64-60630 (6)

クの最小の均等間隔で対をなした2本ずつの線とその2本の線の間の空間を、レジスト系が現像後の露光域に高度の画像縁部の鮮鋭さで再現することができる能力のことである。多くの工業的用途、特に精密電子部品の製造においては、非常に微細な線および空間の幅(ミクロン単位程度)に対して高度の解像度を与えることがレジストに要求される。

レジストがミクロン単位程度の非常に小さな寸法を再現することができることは、シリコン・チップ上での大規模集積回路などの部品の製作において極めて重要である。この種のチップの回路密度の増大は、フォトリソグラフィーの技法を利用する場合には、レジストの解像能力を増大させることによって可能となるからである。

上記の望ましい特性を有する高温ポジ型レジストの製造に関しては、従来技術においても各種の提案がなされてきた。例えば、米国特許第4,093,461号には、キノンもしくはナフトキノンジアジドおよび芳香族二無水物(無水ピロメリット酸)

使用できる。感光性ポリイミド樹脂のこれまでの多くの開発計画の目標は、一般のフォトリソグラフィー装置およびプロセスで使用することができる、単純かつ信頼性があり、コスト効果の高い感光性ポリイミド系を開発することであった。これは、例えば、ジーマンス社のR. Rubner らによる研究[R. Rubner, H. Ahne, B. Kuhn, G. Kolodziej, *Phot. Sci. & Eng.*, 23(5), 303-309 (1979)]; H. Ahne, H. Kruger, E. Pammer and R. Rubner, 「ポリイミド合成、特性決定および応用 (Polyimide Synthesis, Characterization and Application)」K.L. Mittel 編, vol. 2, 905-918, Plenum Press (1984)] の目標でもあった。これらの文献に記載されている基本系は、光反応性側鎖基を持ったポリアミン酸ポリマーからなる。しかし、今日までこの化学系に基づいた材料は、貯蔵寿命が劣り、感光速度が非常に遅く、過大な現像後/硬化後構造収縮が起こるという難点があった。この化学系に基づく材料は高解像度の構造体を与えたが、10分もしくはそれ以上の露光が必要であ

と芳香族ジアミン(4,4'-ジアミノジフェニルエーテル)との重縮合生成物を含有する、耐熱性ポジ型レジスト組成物が開示されている。この米国特許のポジ型レジストの特性が米国特許第4,395,482号で検討されている(第1欄、46~64行目)。そこに、米国特許第4,093,461号のポジ型レジスト組成物は、貯蔵寿命が限られ、アルカリ性エッチング溶液に対する安定性が十分でなく、レジストの露光部と非露光部との間の溶解度の差が比較的小さいということが指摘されている。

[発明が解決しようとする課題]

今日まで、画像形成可能な(imagable)ポリイミドレジスト系の使用は、感光速度が欠如している(感光速度が遅い)こと、体積収縮が過大であること、および貯蔵寿命の問題から制限されてきた。ポリイミド樹脂は顕著な誘電特性および耐高温性を示すため、半導体産業においては特に有用である。この樹脂は、例えば、誘電体層、メモリーデバイスにおける α 粒子バリアー、イオン注入マスクおよび不活性化(パッシベーション)層として

った。貯蔵寿命も、特に厚膜フィルムの塗布に必要となる高濃度溶液状態では非常に短く、最初の構造体の硬化後の収縮は60%程度の大きさにも達した。

本発明は、新規なヒドロキシポリイミド樹脂の合成、および感光性組成物(例、アルカリ可溶性ヒドロキシポリイミドおよびキノンジアジド型感光剤)としてのその用途を提供するものである。さらに、本発明のポリイミド樹脂は、高温保護膜として利用することもできる。

本発明の感光性組成物から、解像度と密着性に優れた耐高温性レリーフパターンを製作することができる。

[課題を解決するための手段]

本発明のポリイミド樹脂は、典型的にはヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンと5,5'-(2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン)ビス-1,3-イソベンゾフランジオン、ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物(BTDA)、およびオキ

特開昭64-60630 (7)

シジフタル酸二無水物 (ODPA) のような二無水物 (ジカルボン酸無水物) との溶液縮合により製造される新規なヒドロキシポリイミドである。ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの一部は、別のジアミン型コモノマーで置換してもよく、この別のコモノマーは、レジスト現像液として使用するアルカリ性水溶液中におけるポリマーの溶解度を低下させるため、あるいは塗布溶剤中におけるポリマー溶解度を増大させるために、上記より少ないヒドロキシ置換基を含有するものであってもよい。あるいは、本発明のポリイミドの現像液溶解度の低下もしくは塗布溶剤中の溶解度の増大は、既に生成させたポリマー中のヒドロキシル基を現像液中での可溶性を小さくする別の基に転換する、例えば、ヒドロキシル基の一部をアシル化することにより、ヒドロキシル基が示す溶解効果を中和することでも可能である。ヒドロキシを含有しないコモノマーの使用、あるいはヒドロキシル基の重合後の中和は、レジストの感光速度を制御する別の方法と

提供する。本発明のレジストの感光性は、例えば、約10 mJ/cm²から約300 mJ/cm²までの範囲で制御することができる。この制御は、ポリイミド成分の組成を変更することで達成される。

〔発明の効果〕

本発明のポジ型レジストは、常法により塗布および露光後に、アルカリ性水性レジスト現像液で現像して、精密電子部品製作および印刷用使用するのに適した微細構造のレリーフ構造物を形成することができ、レジストの感光速度は目的とする用途に適合するように調整することができる。本発明のレジストは高い熱安定性(250~350℃)、改善された感光速度、慣用の塗布用溶剤中での改善された溶解度、および優れた密着性を有する。本発明のレジストは、貯蔵安定性がよくないポリアミン酸前駆物質を基材とする現在利用されているレジストに比べて貯蔵安定性に優れている。本発明のレジスト組成物はまた、その感光速度もしくは粘度に悪影響を及ぼさずに、室温で長期間にわたってゲル生成を生ずることなく貯蔵すること

なる。

本発明はまた、上記のポリイミド樹脂とホーキノンおよび/または α -ナフトキノンジアド感光剤もしくはその他の同様な感光剤系とを含有する、ポジ型高温レジスト組成物にも関する。

また、上記アミノフェノールおよび二無水物の選択によりポリイミドの溶剤中の溶解性および塩基現像性を制御することができることも判明した。

本発明のヒドロキシポリイミドの製造に使用できる特に好ましいアミノフェノール化合物は、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンであり、好ましい二無水物としては、5,5'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル) エチリデン] ビス-1,3-イソベンゾフランジオン (6F-二無水物)、3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物(BTDA)、オキシジフタル酸二無水物(ODPA) が挙げられる。

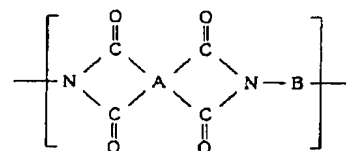
本発明はまた、予め定めた溶剤溶解性および感光速度を示すポジ型レジスト組成物の製造方法も

ができる。

本発明のポリイミドはまた、その耐高温性ポジ型レジストとしての用途以外に、高耐熱性保護被覆の製造にも有用である。

〔作用〕

本発明は、少なくとも1種のヒドロキシ置換芳香族ジアミンと少なくとも1種の芳香族二無水物との縮合により形成される可溶性のヒドロキシ置換ポリイミドに関する。本発明のヒドロキシ置換ポリイミドは、下記一般式で示される反復単位を有することを特徴とする。

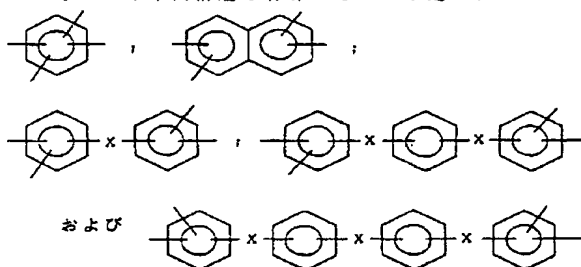


上記式中、部分Aは少なくとも1個のベンゼン核もしくは少なくとも1個のナフタレン核を含有する4価芳香族基を意味する。A基において、上記の4個のカルボニル基はそれぞれA基の芳香環の別個の炭素原子に直接結合し、かつ2個づつ対を

特開昭64-60630(8)

なし、それぞれの対をなすカルボニル基はA基の芳香環の隣接炭素原子に結合している。上記式中、部分Bは、少なくとも1個のヒドロキシ置換ベンゼン核を含有する2価芳香族基を意味する。A基およびB基は、非置換のものでも、またはアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシもしくはその他の非妨害性置換基で置換されたものでよい。

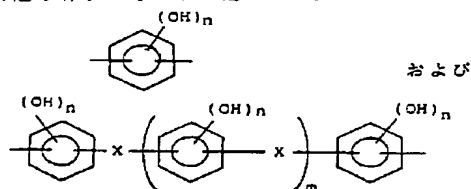
好ましくは、4価基Aは、置換および非置換のベンゼン核、ナフタレン核およびフェニル環が4個までのポリフェニル核ならびにこれらの混合物、すなわち下記構造を有するものから選ばれる。



上記式中、各Xは、それぞれ別個に炭素-炭素共

有結合、 $-O-$ （オキシ）、 $-CO-$ （カルボニル）、 $-SO_2-$ （スルホニル）、 $-CH_2-$ （メチレン）、 $-(CH_2)_2-$ （炭素数2～6のポリメチレン）、 $-CF_2-$ （パーフルオロメチレン）、 $-(CF_2)_2-$ （炭素数2～6のポリパーフルオロメチレン）、 $-C(CH_3)_2-$ （イソプロピリデン）、 $-C(CF_3)_2-$ （ヘキサフルオロイソプロピリデンおよび $-CH_2CCF_3-$ （トリフルオロイソプロピリデン）から選ばれた2価結合基を意味する。

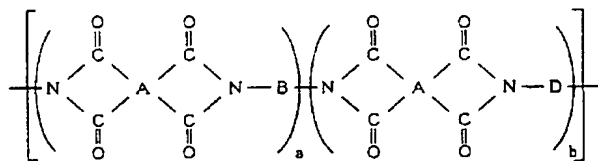
ヒドロキシ置換2価基Bは、好ましくは、ベンゼン核およびフェニル環6個までを含有するポリフェニル核およびこれらの混合物、すなわち下記構造を有するものから選ばれる。



式中、Xは上記に定義した通りの2価基を意味し、

mは0～4の整数であり、各nはそれぞれ別個に0～3から選ばれた整数であり、ただし2価基Bは少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含有する。

ヒドロキシ置換芳香核Bの一部は、ヒドロキシ置換基を含有しない芳香核で置換してもよく、それにより、下記一般構造で示されるコポリイミドが形成される。



上記式中、AおよびBは前記と同じ意味であり、Dはヒドロキシ置換基を含有しない芳香族2価基もしくはその混合物から選ばれる。aおよびbは、ポリマー連鎖中の各反復単位のもル分率に等しい数値である。もル分率aおよびbは次の通りである。

$$a = 0.2 \sim 1.0, \quad b = 0.0 \sim 0.8$$

好ましくは、

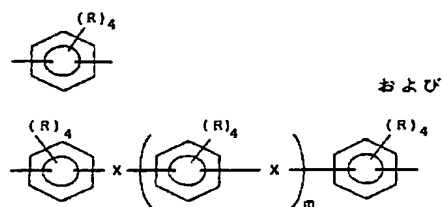
$$a = 0.5 \sim 1.0, \quad b = 0.0 \sim 0.5$$

特に好ましくは、

$$a = 0.7 \sim 1.0, \quad b = 0.0 \sim 0.3$$

上記の本発明のコポリイミドは、ポリイミド連鎖に脂肪族部分もしくは脂環式核を付加することによってさらに変性することもできる。脂肪族および/または脂環式成分は、ジアミノ成分として存在させる場合には、ヒドロキシ置換体であってもよい。脂肪族および脂環式成分の量は、コポリイミドの50もル%以下、好ましくは30もル%以下とすべきである。

部分Dは、下記構造を有する2価基およびその混合物から選ばれたものであることが好ましい。

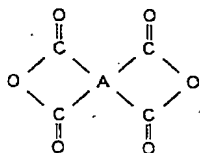


上記式中、mは0～4の整数であり、各Rはそれぞれ別個に炭素数1～6の低級アルキル基、炭素

特開昭64-60630 (9)

数1～6の低級アルコキシ基、炭素数10以下のカルボン酸誘導アシル基、ハロゲンおよび水素原子から選ばれ、Xは前記と同じ意味である。

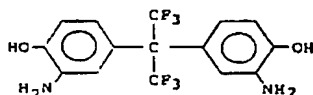
本発明のポリイミドは、少なくとも1種の下記構造式で示される芳香族二無水物（ジ無水物）を出発原料として製造される。



上記式中、Aは前記と同じ意味である。

本発明のポリイミドの製造で出発原料として使用する芳香族二無水物の例は、ピロメリット酸二無水物（無水ピロメリット酸）、2,3,6,7-ナフタレン四カルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニル四カルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレン四カルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニル四カルボン酸二無水物、2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフ

ジジン、3,4'-ジアミノ-3',4'-ジヒドロキシフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルオキシド、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、2,4-ジアミノフェノール、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1'-ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)エタン、1,3-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、および下記構造式で示されるヘキサフルオロ-2,2'-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。



上記ヒドロキシ置換芳香族ジアミンの合成法は公知であり、例えば、J. Polymer Sci., Vol. 20,

ルオロプロパン二無水物、ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3,4,3',10'-ペリレン四カルボン酸二無水物、ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2,2'-ビス-(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1'-ビス-(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス-(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、およびベンゾフェノン四カルボン酸二無水物である。これらの二無水物の合成方法は公知であり、例えば、米国特許第 3,310,573; 3,408,411; 3,553,282; および 4,030,948号を参照できる。

本発明のポリイミドのもう一方の出発原料は、一般式：



(式中、Bは前記と同じ意味)で示される少なくとも1種のヒドロキシ置換芳香族ジアミンである。本発明の実施において使用しうるヒドロキシ置換芳香族ジアミンの例は、3,3'-ジヒドロキシベン

p. 2381-2391 (1982) を参照できる。

ヒドロキシ置換芳香族ジアミンの一部は、一般式：



(式中、Dは前記と同じ意味)で示されるジアミンにより置換してもよい。

このような芳香族ジアミンモノマーの例は、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン(m-APB)、1,4-ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン(p-APB)、ベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジエチルベンジジン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジメチルジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルルフィド、ヘキサフルオロ-2,2'-ビス(4-アミ

特開昭64-60630 (10)

ノフェニル) プロパン、 α, α -ビス(アミノフェニル) - p -ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) - α, α -ビストリフルオロメチル] ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-アミノフェニル) プロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノフェニル) プロパン、 m -キシリレンジアミン、 p -キシリレンジアミン、4,4'-ビス(p -アミノフェノキシ) ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(3'-アミノフェノキシ) - (4'-アミノフェノキシ) ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(p -アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(3'-アミノフェニル) スルホン、2,2-ビス[4'-(p -アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2,2-ビス[3'-(p -アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1,1-ビス-[4'-(p -アミノフェノキシ) フェ

ニル) プロパンおよび 2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物を含有するものである。好ましいポリイミドの代表例は、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンと、5,5'-オキシ-ビス(1,3-イソベンゾフランジオン)、3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物、および 2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物から選ばれた二無水物とから製造されるものである。好ましいジアミンモノマーの例としては、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノフェニル) プロパンおよびヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-アミノフェニル) プロパンが挙げられる。ジアミンモノマーおよび二無水物モノマーを混合物として使用して、優れた特性を示すコポリイミドを得ることができる。特に好ましいポリイミドは、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン反応成分を少なくとも30モル%、より好ましくは少なくとも50モル%含有するもの

ニル] エチルベンゼン、およびこれらの混合物である。

コポリイミドの製造に使用できる脂肪族および脂環式ジアミンの例は、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ) エタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル) メタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ビス(3-アミノプロピル) スルフィド、3-ヒドロキシヘキサメチレンジアミン、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、2,6-ジアミノ-1-ヒドロキシシクロヘキサンなどである。

本発明のコポリイミドの製造に使用できる脂肪族および脂環式二無水物の例は、エチレン四カルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタン四カルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタン四カルボン酸二無水物、および 2,3,5,6-シクロヘキサン四カルボン酸二無水物である。

本発明の好ましいポリイミドは、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェ

ニル) プロパンと、5,5'-オキシ-ビス(1,3-イソベンゾフランジオン)、3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物、および 2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物から選ばれた二無水物とから製造されるものである。好ましいポリイミドの代表例は、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンと、5,5'-オキシ-ビス(1,3-イソベンゾフランジオン)、3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物、および 2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物から選ばれた二無水物とから製造されるものである。好ましいジアミンモノマーの例としては、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノフェニル) プロパンおよびヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-アミノフェニル) プロパンが挙げられる。ジアミンモノマーおよび二無水物モノマーを混合物として使用して、優れた特性を示すコポリイミドを得ることができる。特に好ましいポリイミドは、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン反応成分を少なくとも30モル%、より好ましくは少なくとも50モル%含有するもの

である。

別の変性方法として、重合後のポリイミドを、例えば、得られたポリマーのヒドロキシル基の一部を、脂肪族もしくは芳香族カルボン酸から誘導された炭素数10以下のアシル化剤(例、無水酢酸、無水プロピオン酸、塩化ベンゾイル、およびジケテン)によりアシル化することにより変性することもできる。

本発明のポリイミドは、公知の重合法、代表的にはアミノフェノールと二無水物を使用し、触媒として p -トルエンスルホン酸を使用して高温溶液縮合法により製造される。例えば、欧州特許出願公開公報第0,163,518号[A. Berger et al]改善されたポリ(アミド-アミド酸)、ポリイミド酸、ポリ(エステルアミド酸)、ポリ(アミド-イミド)、ポリイミド、ポリエステルイミド類]を参照できる。

本発明のポリイミドは、ポジ型フォトリジスト組成物に製造に有用である。本発明のポジ型フォトリジスト組成物は、上述したポリイミド樹脂と、

特開昭64-60630 (11)

感光剤もしくは放射線感受剤（これらを総称して感光剤という）とを含有してなる。このポリイミドおよび感光剤を適当な溶剤に溶解し、所望の基板（基板）に塗布する。フォトレジストの製造方法は周知である。

また、*o*-キノンジアジド系化合物などの感光剤の使用も当業者には周知の事項であり、これは、例えば、J. Kosar 著「感光系 (Light Sensitive Systems)」John Wiley & Sons, New York (1965) の 7.4 章にも例証されている。本発明のレジスト組成物の 1 成分となる感光剤は、当該技術分野でポジ型レジスト組成物に従来から使用されている置換ナフトキノンジアジド系感光剤の群から選択したものでよい。この種の感光剤化合物は、例えば、米国特許第 2,797,213; 3,106,465; 3,148,983; 3,130,047; 3,201,329; 3,785,825 および 3,802,885 号に開示されている。有用な感光剤としては、ナフトキノン-(1,2)-ジアジド-5-スルホニルクロリド、およびナフトキノン-(1,2)-ジアジド-4-スルホニルクロリドをヒドロキ

シベンゾフェノンのようなフェノール系化合物と縮合したものがある。

一般に、本発明のヒドロキシポリイミドと組合せて使用する感光性化合物もしくは組成物としては、(1) その化合物もしくは組成物がポリイミドに対して現像液溶解抑制効果を発揮し、(2) その化合物もしくは組成物が活性線で露光されると、小分子に直接的もしくは間接的に転化され、露光部の溶解性、粘着性もしくは揮発性の増大を生ずるという条件を満足する限り、任意のものが使用できる。このような感光性化合物もしくは組成物は、米国特許第 4,247,611 号および同第 4,619,998 号に開示されている。

上述した米国特許文献に開示されているような感光剤は、感光性化合物もしくはこのような 2 種以上の化合物の混合物からなり、これは、活性線などの放射線に曝されると、酸と、少なくとも 1 個の酸開裂性の基を含有する別の化合物もしくはこのような 2 種以上の化合物の混合物とを形成する。

上記の別の化合物、すなわち酸開裂性の化合物の例には次のものがある。

- A. 少なくとも 1 個のオルトカルボン酸エステル基および／またはカルボン酸アミドアセタール基を含有する化合物。この化合物は重合体型のものでもよく、その場合には上記の基は主鎖中の結合基としてもしくは側鎖基として存在しうる。
- B. 反復アセタールおよび／またはケタール基を持った重合体化合物。このアセタールおよび／またはケタール基を生成させるのに必要なアルコールの α 炭素原子は好ましくは脂肪族炭素である。

最初の種類の酸開裂性化合物 (A) は、米国特許第 4,101,323 号および同第 4,247,611 号に感光性組成物の 1 成分として詳述されており、第二の種類の化合物 (B) を含有する組成物は米国特許第 4,189,323 号に開示されている。

好適な酸開裂性化合物はまた、酸性光分解生成物の存在下で分解する、例えば、西独特許公開公

報 No.23 06 248 に開示の特定のアリール-アルキル-アセタールおよびアミナル (aminal) を包含していてもよい。この種の他の化合物は、欧州特許出願公開公報 No.6,626 および 6,627 に開示されているような、エノールエーテルおよびアシル-イミノカーボネートである。

照射中に酸を形成もしくは離脱させる感光性成分として、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩およびヨードニウム塩、またはハロゲン化合物、キノンジアジドスルホクロリド、および有機金属化合物／有機ハロゲン化合物の混合物などの多数の公知化合物もしくは混合物を使用することができる。好適なジアゾニウム塩は 300 ~ 600 nm の間に有効吸収範囲を持った化合物である。一般に、このジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびヨードニウム塩型の化合物は、有機溶剤に可溶性塩の形態で、普通には錯イオン型の酸 [ホウフッ化水素酸 (hydrofluoboric acid)、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、もしくはヘキサフルオロ砒酸など] との分

特開昭64-60630 (12)

離生成物として使用する。あるいは、ボジ型（ボジ画形成）の α -キノンジアジドの誘導体を使用することもできる。この種の化合物の中では、ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホクロリドが、その露光中に3個の酸官能基が生成し、これがポリアセタールおよびポリケタールの離脱中に比較的高度の強力化(intensification)を生ずることから好ましい。

原則として、遊離基形成光開始剤として公知のあらゆる有機ハロゲン化合物（例、炭素原子もしくは芳香環に結合した2以上のハロゲン原子を含むもの）を、ハロゲン化水素酸を生成することができるハロゲン含有感光性化合物として使用できる。このような化合物の例は、米国特許第 3,515,552; 3,536,489; 3,779,778; および 3,395,475 に開示されている。さらに、ある種の置換トリクロロメチルピロン類（例、米国特許第 4,101,323号に記載のもの）、および米国特許第 4,189,323号に開示の新規な2-アリール-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン類も、酸

ル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフタレン-2-イル)-、2-(ナフタレン-1-イル)、2-(ナフタレン-2-イル)-、2-(4-エトキシエチル-ナフタレン-1-イル)、2-ベンゾピラン-3-イル、2-(4-メトキシ-アントラセン-1-イル)、および2-(フェナントレン-9-イル)-4,6-ビストリクロロメチル-s-トリアジン。

着色剤、染料、アンチストリエーション剤(anti-striation agent)、可塑剤、接着促進剤、速度増強剤(speed enhancer)、溶剤、および非イオン系界面活性剤のような界面活性剤などの添加剤を、ポリイミド、感光剤および溶剤からなる溶液を基板に塗布する前に、この溶液に添加してもよい。

本発明のフォトレジスト組成物と一緒に使用することができる染料添加剤の例としては、メチルバイオレット2B(C.I.No.42535)、クリスタルバイオレット(C.I.No.42555)、マラカイトグリーン(C.I.No.42000)、ピクトリアブルーB(C.

発生化合物として使用できる。

好適な酸発生化合物の具体例としては次の化合物がある。

4-(ジ-n-プロピルアミノ)ベンゼン-ジアゾニウム-テトラフルオロボレート、4-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシベンゼン-ジアゾニウム-ヘキサフルオホスフェート、4-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシベンゼン-ジアゾニウム-テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3,4,5-トリメトキシチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシチリル)-6-(3,3,3-トリクロロプロベニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチルベンゾイミダゾール、2-トリプロモメチルキノリン、2,4-ジメチル-1-トリプロモアセチルベンゼン、3-ニトロ-1-トリプロモアセチルベンゼン、4-ジプロモアセチル安息香酸、1,4-ビス-ジプロモメチル-ベンゼン、トリス-ジプロモメチ

ル(C.I.No.44045)およびニュートラルレッド(C.I.No.50040)が挙げられ、染料はポリイミドと感光剤との合計重量に基づいて1~10重量%の量で添加される。染料を添加すると、基体からの光の後方散乱を阻止することにより解像度が増大する。

アンチストリエーション剤は、ポリイミドと感光剤の合計重量に基づいて5重量%以下の量で使用できる。

本発明で使用できる接着促進剤の例には、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 p -メチルジシラン-メチルメタクリレート、ビニルトリクロロシラン、および γ -アミノプロピルトリエトキシシランがあり、これらはポリイミドと感光剤の合計重量に基づいて4重量%以下の量で添加できる。

本発明で使用できる速度増強剤の例としては、ピクリン酸、ニコチン酸およびニトロ桂皮酸があり、これらはポリイミドと感光剤の合計重量に基づいて20重量%以下の量で添加できる。この速度増強剤は、露光部および非露光部のいずれにおい

特開昭64-60630 (13)

てもレジスト被膜の溶解度を増大させる傾向があり、従ってある程度のコントラストを犠牲にしても現像速度が最優先の観点であるような用途において使用される。すなわち、速度増強剤を存在させると、露光部のレジスト被膜は現像剤により急速に溶解することになるが、非露光部のレジスト被膜の損失も大きくなり、そのためコントラストが多少低下する。

本発明のレジスト組成物の製造には、当該技術分野で採用されている代表的な工業用溶剤を使用することができる。レジスト溶液の調製における溶剤の使用量は、溶液の約95重量%までの範囲内となろう。従来のポリイミド樹脂は、N-メチルピロリドンおよびジメチルアセトアミド中での溶解度が小さかったが、本発明のポリイミド樹脂はこれらの溶剤中での溶解度が大きく、また工業用として利用されているその他の溶剤にも可溶である。使用しうる溶剤の代表例は、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、プロピレングリコールメチルエーテル、メチルエチルケトン、シ

クロヘキサノン、ブチロラクトン、およびこれらの混合物であり、好ましい溶剤はN-メチルピロリドンおよびプロピレングリコールメチルエーテルである。

調製されたレジスト溶液は、浸漬、スプレー塗布、旋回塗布 (whirling) およびスピンコーティングなどのレジスト利用技術分野で慣用の任意の方法で基体に塗布することができる。例えば、スピンコーティングを利用する場合、レジスト溶液の固形分含有量は、使用するスピンコーティング装置の種類およびそれによる塗布操作に利用可能な時間の条件で所望の厚みの被膜を得ることができるように調整することができる。好適な基体としては、シリコン、アルミニウム、高分子樹脂、二酸化シリコン、ドーパした二酸化シリコン、窒化珪素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミックス、およびアルミニウム/銅合金が挙げられる。

上記の方法により調製されたレジスト被膜は、マイクロプロセッサその他の小型集積回路部品の製造に使用されるような熱成長シリコン/二酸化

シリコン被覆ウェハに対して使用するのに特に適している。アルミニウム/酸化アルミニウム基体もまた使用できる。基体はまた、各種の高分子樹脂、特にポリエステルのような透明ポリマーからなるものでもよい。

本発明の感光性組成物の好ましい現像液は、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸アンモニウム、リン酸一水素アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ性化合物の水溶液である。これらの化合物の好適な濃度は、約 0.1~10重量%、より好ましくは 0.5~5重量%である。現像剤溶液の具体例は、米国特許第 3,110,596; 3,173,788; 3,686,504などに開示されている。

このアルカリ性溶液は、さらに必要に応じて、アルコール類 (例、メタノール、エタノール、ベンジルアルコールなど) などのある種の有機溶剤、ならびに界面活性剤 (例、アルキルナフタレンス

ルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸等など) を含有することもできる。

レジスト組成物の溶液を基体に塗布した後、基体を約80~105℃で、好ましくは約90℃で、実質的に全ての溶剤が蒸発し、基体上にはミクロン単位の厚みのフォトリソレジスト組成物の薄膜のみが残るようになるまで焼付を行う。塗布した基体は、次いで、適当なマスク、ネガ、ステンシル、テンプレートなどを使用して得られた任意の所望のパターンで活性線に露光することができる。

露光したレジスト被覆基体を、次いで現像液中に実質的に浸漬する。現像液は、例えば窒素噴射攪拌により攪拌することが好ましい。

現像液への基体の浸漬は、露光部から全て、もしくは実質的に全てのレジスト被膜が溶出してしまいうまで続ける。

被覆したウェハを現像液から取り出した後、被膜の密着性およびエッチング液その他の物質に対する耐薬品性を高めるために、現像後熱処理もしくは焼付を行ってもよい。ただし、本発明のレ

特開昭64-60630 (14)

レジスト組成物はシリコンウェハー、アルミニウム板、ガラス、ポリエステルフィルムなどの基体に対して優れた密着性を示す。本発明のレジスト組成物の処理には接着促進剤を添加する必要はない。

硬化後、現像した基体を緩衝剤含有フッ化水素酸もしくはアルカリ性エッチング液により処理することができる。本発明のレジスト組成物は酸性および塩基性のいずれのエッチング液にも耐え、露光されなかったレジスト被覆部分の基体を効果的に保護する。現像および硬化後のフォトレジストは、解像度および熱安定性に優れたレリーフ構造物となる。

以上には湿式エッチング法に関して説明したが、本発明のレリーフパターンは湿式と乾式の両方のエッチング処理法に使用できる。得られたレリーフ構造物は、蒸着法、イオン注入法などにおけるマスクとして、精密回路用での絶縁層として特に有用である。また、本発明のレジストは、印刷版の製作、平板校正(lithographic proofing)用途、平板転写箔その他の印刷用途に使用することもで

きる。ポジ型レジストを使用した印刷版の製作は周知であり、例えば、米国特許第 3,493,371号を参照できる。

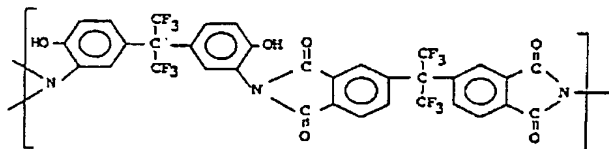
本発明のポリイミド樹脂はまた、当業者には自明の多くのその他の用途において汎用の保護被覆として使用することもできる。例えば、本発明のポリイミドは溶解性が高いことから、レジスト用として使用する以外に、単独で高温保護被覆として使用するのにも特に好適である。代表的な被覆用途にあっては、本発明のポリイミドを溶液状態で約5～30重量%含有する被覆組成物を基体に塗布する。場合により、被覆組成物に酸化防止剤、紫外線安定剤、接着促進剤、着色剤、難燃剤、充填材およびその他の添加剤を約20重量%までの量で添加してもよい。溶剤を一般に約90～150℃の範囲内の適当な温度で除去する。溶剤の除去を促進するために減圧を利用してもよい。溶剤の除去後、ポリイミドが被覆された基体をさらに熱処理して、被覆をアニーリングしてもよい。

以下の実施例は本発明のポリイミドおよびその

組成物の製造および利用方法をより具体的に説明するものである。ただし、実施例は本発明の範囲を何ら制限することを意図したものではなく、本発明の実施において利用しうる条件、パラメータ等を例示することを目的とする。実施例中、ダークフィルム浸食速度(Dark Film Erosion Rate)を単に浸食速度と略記する。

実施例 1

本実施例は、下記反復構造を有するヒドロキシポリイミドの製造を例示する。



温度計、冷却器、ディーンスターク・トラップ、機械式攪拌器および窒素導入管を取りつけた容量500 mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下でヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(6P-アミノフェノール) 7.32 g (0.02モル)を、モノクロロベンゼ

ン(MCB) 128 ml (80%) およびN-メチルピロリドン(NMP) 32.0 ml (20%)と共に装入した。この混合物を、透明な溶液が得られるまで攪拌し、5,5'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビス-1,3-イソベンゾフランジオン[= 2,2-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物] 8.88 g (0.02モル)を添加した。フラスコの内容物を90℃に加熱し、0.04 gのp-トルエンスルホン酸(PTSA)を添加した。内容物を次いで還流温度(約142℃)で加熱した。最初の1時間で、約100 mlの水-クロロベンゼン共沸留出物がディーンスターク・トラップに分離された。フラスコに新たに100 mlのクロロベンゼンを追加し、内容物を142～145℃で10時間還流加熱した。

次いで、100 mlのN-メチルピロリドンを追加し、モノクロロベンゼンを160～165℃で留去した。反応混合物を冷却し、氷-水-メタノール混合物中で徐々に沈澱を析出させた。析出した白色沈澱を熱水で十分に洗浄し、得られたポリマーを

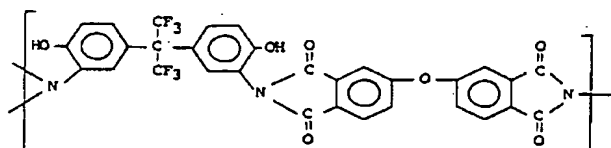
特開昭 64-60630 (15)

125℃の減圧乾燥器内で1夜乾燥した。

このポリマーの対数粘度数は、25℃のジメチルアセトアミド中で0.50 dl/gであり、これはN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル (PGME) およびメチルセロソルブなどの一般有機溶剤に可溶性であった。示差走査熱量計で測定したこのポリマーのガラス転移温度 (T_g) は306℃であった。

实施例 2

本実施例は、下記反復構造を有するヒドロキシポリイミドの製造を例示する。



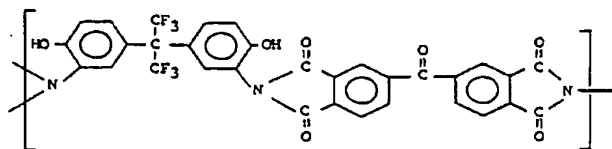
温度計、冷却器、ディーンスターク・トラップ、機械式戻押器および窒素導入管を取りつけた容量500 ccの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で

た。析出した白色沈澱を熱水で十分に洗淨し、得られたポリマーを125℃の減圧乾燥器内で1夜乾燥した。

このポリマーの対数粘度係数は、25℃のジメチルアセトアミド中で0.50 dl/gであり、これはN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル (PGME) およびメチルセロソルブなどの一般有機溶剤に可溶性であった。示差走査熱量計で測定したこのポリマーのガラス転移温度 (T_g) は251℃であった。

实施例 3

本実施例は、下記反復構造を有するヒドロキシポリイミドの製造を例示する。



温度計、冷却器、ディーゼルスターク・トラッ

ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(6P-アミノフェノール) 7.32 g (0.02モル)を、モノクロロベンゼン(MCB) 128 ml (80%) およびN-メチルピロリドン(NMP) 32.0 ml (20%) と共に装入した。この混合物を、透明な溶液が得られるまで攪拌し、5,5'-オキシビス-1,3-イソベンゾフランジオン[=4,4'-オキシジフタル酸二無水物, OOPAI 6.2 g (0.02モル) を添加した。フラスコの内容物を90℃に加熱し、0.04 g のパートルエンスルホン酸(PTSA) を添加した。内容物を次いで還流温度(約142℃)で加熱した。最初の1時間で、約100 ml の水-クロロベンゼン共沸留出物がディーンスターク・トラップに分離された。フラスコに新たに100 ml のクロロベンゼンを追加し、内容物を142~145℃で10時間還流加熱した。

次いで100 mlのN-メチルピロリドンをフラスコに添加した。過剰のモノクロロベンゼンを160~165℃で留去した。反応混合物を冷却し、水-水-メタノール混合物中で徐々に沈澱を析出させ

ろ、機械式攪拌器および窒素導入管を取りつけた容量500 mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下でヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(6P-アミノフェニル)7.32 g (0.02モル)を、モノクロロベンゼン(MCB)128 ml (80%)およびN-メチルピロリドン(NMP)32 ml (20%)と共に装入した。この混合物を、透明な溶液が得られるまで攪拌し、3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物(BTDA)6.48 g (0.02モル)を添加した。フラスコの内容物を90℃に加熱し、0.04 gのp-トルエンスルホン酸(PTSA)を添加した。内容物を次いで還流温度(約142℃)で加熱した。最初の1時間で、約100 mlの水-クロロベンゼン共沸留出物がディン-スーター・トラップに分離された。フラスコに新たに100 mlのクロロベンゼンを追加し、内容物を142~145℃で10時間還流加熱した。次いで100 mlのN-メチルピロリドンをフラスコに添加した。過剰のモノクロロベンゼンを160~165℃で留去し、反応混合物を次いで冷却し、

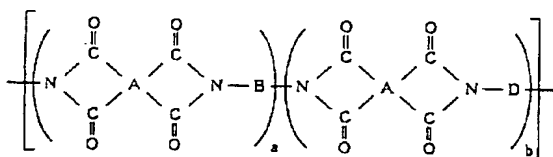
特開昭64-60630 (16)

水-水-メタノール混合物中で徐々に沈澱を析出させた。析出した白色沈澱を熱水で十分に洗浄し、得られたポリマーを125℃の減圧乾燥器内で1夜乾燥した。

このポリマーの対数粘度数は、25℃のジメチルアセトアミド中で0.51dl/gであり、これはN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル (PGME) およびメチルセロソルブなどの一般有機溶剤に可溶性であった。

実施例4

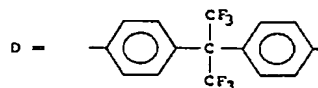
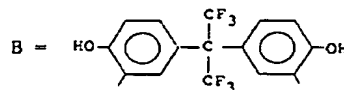
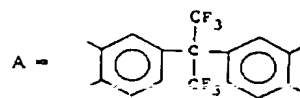
本実施例は、下記反復構造を有するコポリイミドの製造を例示する。



リドン (NMP) 32 ml (20%) と共に蒸入した。この混合物を、透明な溶液が得られるまで攪拌し、次いで5,5'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビス-1,3-イソベンゾフランジオン8.88g (0.02モル) を添加した。フラスコの内容物を90℃に加熱し、0.04gのp-トルエンスルホン酸 (PTSA) を添加した。内容物を次いで還流温度 (約142℃) で加熱した。最初の1時間で、約100 mlの水-クロロベンゼン共沸留出物がディーン-スタークトラップに分離された。フラスコに新たに100 mlのクロロベンゼンを追加し、内容物を142~145℃で10時間還流加熱した。

次いで、100 mlのN-メチルピロリドンをフラスコに添加し、過剰のモノクロロベンゼンを160~165℃で留去した。反応混合物を冷却し、水-水-メタノール混合物中に徐々に添加した。析出した白色沈澱を熱水で十分に洗浄し、得られたポリマーを125℃の減圧乾燥器内で1夜乾燥した。

このポリマーの対数粘度数は、25℃のジメチル



a = 0.8 (モル分率)

b = 0.2 (モル分率)

温度計、冷却器、ディーン-スターク・トラップ、機械式攪拌器および窒素導入管を取りつけた容量500 mlの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下において、ヘキサフルオロ-2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン (6F-アミノフェノール) 5.856g (0.016モル) およびヘキサフルオロ-2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン 1.336g (0.004モル) を、モノクロロベンゼン (MCB) 128 ml (80%) およびN-メチルピロ

アセトアミド中で0.65dl/gであり、これはN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル (PGME) およびメチルセロソルブなどの一般有機溶剤に可溶性であった。

実施例5

実施例1のヒドロキシポリイミド10重量部、感光剤 (トリヒドロキシベンゾフェノンの混合トリステル) 0.5重量部、および赤色染料0.08重量部を、N-メチルピロリドン10重量部およびプロピレングリコールメチルエーテル10重量部からなる混合溶剤に溶解させて、フォトレジスト溶液を調製した。この溶液を濾過した後、陽極酸化処理されたアルミニウム板にロール塗布した。90℃で30分間乾燥した後、厚み2~3μmのレジストフィルムが得られた。このフィルムの上に、ストライプパターンを有するフォトマスクを、フィルムとフォトマスクが密着するようにかぶせた。次いで、その上に200 Wの水銀蒸気灯を使用して紫外

特開昭 64-60630 (17)

線を60秒間照射した。フィルム表面での紫外線の強度は、波長 365 nm で 5 mW/cm²であった。照射後、アルカリ現像剤 (AZ現像液) と水との 1 : 4 混合液を使用してレジスト被覆を現像した。現像した板を水洗して、最小ライン幅が 2 μm の微細かつ均一なレリーフパターンを得た。

実施例 6

実施例 2 のヒドロキシポリイミド 1.0 重量部、感光剤 (トリヒドロキシベンゾフェノンの混合トリステスエステル) 0.5 重量部、および赤色染料 (ディスプレイ・レッド 179) 0.08 重量部を、N-メチルピロリドン 10 重量部およびプロピレングリコールメチルエーテル 10 重量部からなる混合溶剤に溶解させて、フォトレジスト溶液を調製した。この溶液を濾過した後、陽極酸化処理されたアルミニウム板にロール塗布した。90℃で30分間乾燥した後、厚みが 2 ~ 3 μm のレジストフィルムが得られた。このフィルムの上に、ストライプパターンを有するフォトマスクを、フィルムとフォトマスクが密着するようにかぶせた。次いで、その上に

を60秒間照射した。フィルム表面での紫外線の強度は、波長 365 nm で 5 mW/cm²であった。照射後、アルカリ現像剤 (AZ現像液) と水との 1 : 4 混合液を使用してレジスト被覆を現像した。現像した板を水洗して、最小ライン幅が 2 μm の微細かつ均一なレリーフパターンを得た。

実施例 8

実施例 4 のヒドロキシコポリイミド 10 重量部、感光剤 (トリヒドロキシベンゾフェノンの混合トリステスエステル) 0.5 重量部、および赤色染料 0.08 重量部を、N-メチルピロリドン 10 重量部およびプロピレングリコールメチルエーテル 10 重量部からなる混合溶剤に溶解させて、フォトレジスト溶液を調製した。この溶液を濾過した後、陽極酸化処理されたアルミニウム板にロール塗布した。90℃で30分間乾燥した後、厚みが 2 ~ 3 μm のレジストフィルムが得られた。このフィルムの上に、ストライプパターンを有するフォトマスクを、フィルムとフォトマスクが密着するように重ねた。次いで、その上から 200 W の水銀蒸気灯を使用して

200 W の水銀蒸気灯を使用して紫外線を60秒間照射した。フィルム表面での紫外線の強度は、波長 365 nm で 5 mW/cm²であった。照射後、アルカリ現像剤 (AZ現像液) と水との 1 : 4 混合液を使用してフォトレジストを現像し、水洗して、最小ライン幅が 2 μm のレリーフパターンを得た。

実施例 7

実施例 3 のヒドロキシポリイミド 10 重量部、感光剤 (トリヒドロキシベンゾフェノンの混合トリステスエステル) 0.5 重量部、および赤色染料 0.08 重量部を、N-メチルピロリドン 10 重量部およびプロピレングリコールメチルエーテル 10 重量部からなる混合溶剤に溶解させて、フォトレジスト溶液を調製した。この溶液を濾過した後、陽極酸化処理されたアルミニウム板にロール塗布した。90℃で30分間乾燥した後、厚み 2 ~ 3 μm のレジストフィルムが得られた。このフィルムの上に、ストライプパターンを有するフォトマスクを、フィルムとフォトマスクが密着するように重ねた。次いで、その上から 200 W の水銀蒸気灯を使用して紫外線

紫外線を60秒間照射した。フィルム表面での紫外線の強度は、波長 365 nm で 5 mW/cm²であった。照射後、アルカリ現像剤 (AZ現像液) と水との 1 : 4 混合液を使用してレジスト被覆を現像した。現像した板を水洗して、最小ライン幅が 2 μm の微細かつ均一なレリーフパターンを得た。

次の実施例は、本発明のヒドロキシポリイミドを使用して得られたポジ型フォトレジスト組成物が、ポリイミド酸前駆物質を主剤とするフォトレジストに比べて優れた特性を示すことを例示するために、参考として用意したものである。

フォトレジスト組成物は、本発明の実施例 1 ~ 4 に記載の方法と実質的に同様の方法で製造された本発明のポリイミドを使用して調製された。

各レジスト組成物の感光性 (感光速度) は、下記の一般的測定法により測定した。焼付時間、スピン速度およびその他の実験条件ならびに各実験の結果は以下に記載する。

試験するフォトレジストを、500 ~ 1500 rpm の範囲内の一定の予め定めたスピン速度で数枚のシ

特開昭64-60630 (18)

リコンウェハーにスピンコーティングにより塗布する。このウェハーを次いで90℃で30～45分間焼付けて、溶剤を除去する。被覆されたレジストの初期膜厚を、ルドルフ膜厚モニターにより測定する。感光性の測定は、C.G. Willison著「マイクロリソグラフィ入門 (Introduction to Microlithography)」, 第3章, 105頁 (米国 Washington, D.C., 米国化学会, 1983年発行) に記載の方法によりコントラスト曲線を作成して行う。現像1分後の膜厚減少を、紫外線露光量の対数 (ln) に対してプロットする。膜厚は、上記文献に記載の方法を使用して、レーザー干渉計により監視する。次に、レジストを、脱イオン水で希釈したアルカリ性水性現像液 (AZ現像液、アメリカン・ヘキスト社から市販) を使用して、25.0±0.5℃の温度で現像する。得られたプロットを、全膜厚損失に対して外挿することにより、感光性の測定値 (mJ/cd) が得られる。

これらの実験では、下記の感光剤を使用し、その略号も併せて示す。

コントラスト 1.5

実施例10

前記実施例2のヒドロキシポリイミド13重量部およびZ-2000感光剤13重量部を、同重量のプロピレングリコールメチルエーテルとN-メチルピロリドンとからなる混合溶剤74重量部に溶解して、フォトレジスト溶液を調製した。得られた溶液を使用して、上述した方法によりウェハーをスピンコーティングし、乾燥し、200 Wの水銀灯を使用して波長 365 nm の紫外線により露光した。現像液濃度は、AZ現像液1部に対して水8部であった。現像後のレジストを上述した試験法により評価し、試験結果を次に示す。

感光性 82.0 mJ/cd
浸食速度 200 Å/min
コントラスト 1.3

実施例11

前記実施例3のヒドロキシポリイミド13重量部およびZ-2000感光剤13重量部を、同重量のプロピレングリコールメチルエーテルとN-メチルピロ

(a) Z-2000 : トリヒドロキシベンゾフェノン
1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン
酸混合エステル。

(b) T00L : トリヒドロキシオクタフェノンの
1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン
酸トリスエステル。

実施例9

前記実施例1のヒドロキシポリイミド13重量部およびZ-2000感光剤13重量部を、同重量のプロピレングリコールメチルエーテルとN-メチルピロリドンとからなる混合溶剤74重量部に溶解して、フォトレジスト溶液を調製した。得られた溶液を使用して、上述した方法によりウェハーをスピンコーティングし、乾燥し、200 Wの水銀灯を使用して波長 365 nm の紫外線により露光した。現像液濃度は、AZ現像液1部に対して水6部であった。現像後のレジストを上述した試験法により評価し、試験結果を次に示す。

感光性 97.0 mJ/cd
浸食速度 150 Å/min

リドンとからなる混合溶剤74重量部に溶解して、フォトレジスト溶液を調製した。得られた溶液を使用して、上述した方法によりウェハーをスピンコーティングし、乾燥し、200 Wの水銀灯を使用して波長 365 nm の紫外線により露光した。現像液濃度は、AZ現像液1部に対して水10部であった。現像後のレジストを上述した試験法により評価し、試験結果を次に示す。

感光性 96.0 mJ/cd
浸食速度 220 Å/min
コントラスト 1.42

実施例12

前記実施例4のヒドロキシポリイミド13重量部およびZ-2000感光剤13重量部を、同重量のプロピレングリコールメチルエーテルとN-メチルピロリドンとからなる混合溶剤74重量部に溶解して、フォトレジスト溶液を調製した。得られた溶液を使用して、上述した方法によりウェハーをスピンコーティングし、乾燥し、200 Wの水銀灯を使用して波長 365 nm の紫外線により露光した。現像

特開昭 64-60630 (19)

液濃度は、AZ現像液 1 部に対して水 2 部であった。
現像後のレジストを上述した試験法により評価し、
試験結果を次に示す。

感光性	242 mJ/cm ²
浸食速度	160 Å/min
コントラスト	1.6

出願人 ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション

代理人 弁理士 広 瀬 章 一

特開昭64-60630

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成8年(1996)10月8日

【公開番号】特開平1-60630
 【公開日】平成1年(1989)3月7日
 【年通号数】公開特許公報1-607
 【出願番号】特願昭63-182783
 【国際特許分類第6版】

C08G 73/10 NTF
 C08L 79/08 LRB
 G03F 7/038 504

【F I】

C08G 73/10 NTF 9285-4J
 C08L 79/08 LRB 9285-4J
 G03F 7/038 504 9019-2H

手続補正書

平成7年5月22日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第182783号

2. 発明の名称

ヒドロキシポリイミドとそれから得られた高温ポジ型
フォトレジスト

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州、サマヴィル、
ルート202-208ノース(番地なし)

名称 ヘキスト・セラニズ・コーポレーション

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号
東山ビル 電話 (03)3270-6481

氏名 (8135) 弁護士 広 藤 章

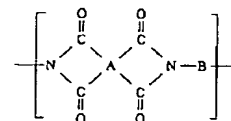
5. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲(請求項の数15に
減少)

6. 補正の内容 断絶線および図5の図例の修正。

<別紙>

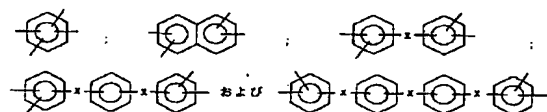
【特許請求の範囲】

(1) 下記一般式で示される反復単位を有するヒドロキシ置換ポリイミド。

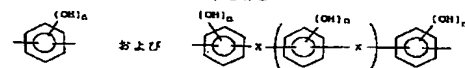


式中、Aは炭素原子6個からなる芳香環を少なくとも1個含有する4価基を意味し、4個のカルボニル基はそれぞれA基の芳香環の別個の炭素原子に直接結合し、かつ2個づつ対をなし、それぞれの対をなすカルボニル基はA基の芳香環の隣接炭素原子に結合し；Bは炭素原子6個からなる芳香環を少なくとも1個含有し、少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含有する2価基を意味する。

(2) 4価芳香族基Aが、下記構造



を有する置換および非置換ベンゼン環、ナフタレン環、ポリフェニル環およびこれらの混合物から選ばれ、B基が下記構造

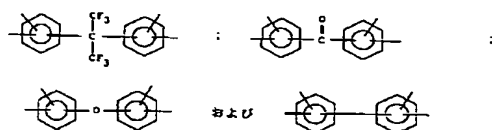


を有するものから選ばれたヒドロキシ置換2価基である、請求項1記載のポリイミド(上記式中、各Xは、それぞれ別個に炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数2〜6のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数2〜6のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれた2

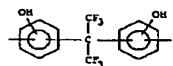
特開昭64-60630

係結合を意味し、 m は0～4の整数であり、各 n はそれぞれ別個に0～3から選ばれた整数であり、ただし2価基 B は少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含有する。

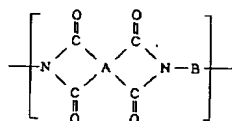
(3) A基が下記構造のものより選ばれ、



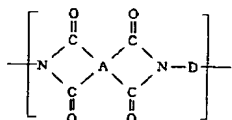
B基が下記構造のものである、請求項2記載のポリイミド。



(4) 下記一般式：



で示される反復単位 80 モル%以上と、下記一般式：



で示される反復単位 80 モル%以下とからなるコポリイミド。

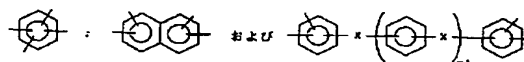
上記式中、Aは炭素原子6個からなる芳香環を少なくとも1個含有する4価基を意味し、4個のカルボニル基はそれぞれA基の芳香環の対位の炭素原子に直接結

合し、かつ2個ずつ対をなし、それぞれの対をなすカルボニル基はA基の芳香環の隣接炭素原子に結合し；Bは炭素原子8個からなる芳香環を少なくとも1個含有し、少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含有する2価基を意味し；Dはベンゼン環の不飽和結合を有する炭素6員環を少なくとも1個含有し、この炭素6員環に結合したヒドロキシ置換基を含有しない、芳香族2価基を意味する。

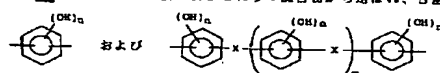
(5) D基が、B基とD基のモル数の合計の50モル%以下の量で存在する、請求項4記載のコポリイミド。

(6) D基が、B基とD基のモル数の合計の30モル%以下の量で存在する、請求項4記載のコポリイミド。

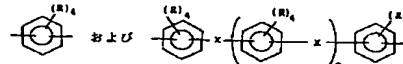
(7) 4価基Aが、下記構造



(式中、各Xはそれぞれ別個に炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数2～6のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数2～6のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれた2価結合基を意味し、 m' は0～2の整数である)を有する置換および非置換ベンゼン環、ナフタレン環、ポリフェニル族およびこれらの混合物から選ばれ、B基が下記構造

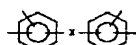


(式中、各Xは前記と同じ意味であり、 m は0～4の整数であり、各 n はそれぞれ別個に0～3から選ばれた整数であり、ただし2価基Bは少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含有する)を有するものおよびこれらの混合物から選ばれたヒドロキシ置換2価基であり、D基が下記構造

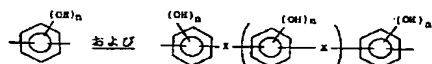


(式中、 m は0～4の整数であり、各Rはそれぞれ別個に炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基、炭素数10以下のカルボン酸誘導アシル基、ハロゲンおよび水素から選ばれ、Xは前記と同じ意味である)を有するものおよびこれらの混合物から選ばれた2価基である、請求項4ないし6のいずれか1項に記載のコポリイミド。

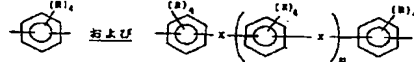
(8) 4価基Aが下記構造



(式中、Xは、炭素-炭素共有結合、オキシ、カルボニル、スルホニル、メチレン、炭素数2～6のポリメチレン、パーフルオロメチレン、炭素数2～6のポリパーフルオロメチレン、イソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、およびトリフルオロイソプロピリデンから選ばれる)を有するものおよびその混合物から選ばれ、B基が下記構造

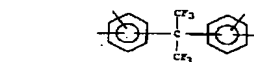


(式中、各Xはそれぞれ別個に前記と同じ意味であり、各 n はそれぞれ別個に0～3から選ばれた整数であり、ただし2価基Bは少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含有する)を有するものおよびその混合物から選ばれ、D基が下記構造

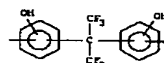


(式中、各Xはそれぞれ別個に前記と同じ意味であり、 m は0～4の整数であり、各Rはそれぞれ別個に炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基、炭素数10以下のカルボン酸誘導アシル基、ハロゲンおよび水素から選ばれる)を有するものおよびその混合物から選ばれ、請求項7記載のコポリイミド。

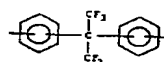
(9) A基が下記構造式で示されるものからなり、



B基が下記構造式で示されるものからなり、



D基が下記構造式で示されるものからなり、請求項8記載のコポリイミド。



(10) 感光剤、および少なくとも1種の芳香族二無水物と少なくとも1種のヒドロキシ置換芳香族ジアミンとのポリイミド型樹状生成物、を含有するポジ型フォトリソレジスト組成物。

(11) 前記芳香族二無水物がヘキサフルオロ-2,2-ビス(ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、5,5'-オキシビス-1,3-イソベンゾフランジオン、3,3',4,4'-ベンゾフェノン四カルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニル四カルボン酸二無水物、およびこれらの混合物から選ばれたものであり、前記ヒドロキシ置換芳香族ジアミンが3,3'-ジヒドロキシベンジジン、3,4'-ジアミノ-3,4'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルオキシド、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、2,4-ジアミノフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1'-ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)エタン、1,3-ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(ヒドロキシアミノフェニル)プロパン、およびこれらの混合物から選ばれたものである、請求項10記載のポジ型フォトリソレジスト組成物。

特開昭64-60630

(12) 支持基体の表面に請求項10または11記載のポジ型フォトリソレジスト組成物を塗布してなる感光体。

(13) 前記基体が金属基体または半導体ウェハである請求項12記載の感光体。

(14) 請求項10または11記載の感光性組成物を露光機により画像形成露光し、露光した感光性組成物を水性アルカリ性現像剤により現像して、露光部の組成物を除去することを包含する、熱安定性のあるポジ型フォトリソレジストレリーフパターンの形成方法。

(15) 芳香族二環水物とヒドロキシ置換芳香族ジアミンとのポリイミド型縮合生成物のフィルムからなる保護被覆。